

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026444

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C07D305/06
B01J 31/02
C07D407/04
C07D409/04
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-194815

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 09.07.1998

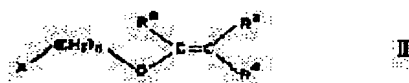
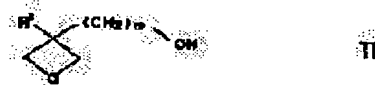
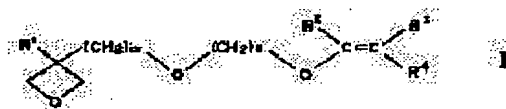
(72)Inventor : SUGIYAMA NAOKI
SEKIGUCHI MANABU
SATO HOZUMI

(54) OXETANE COMPOUND AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new oxetane compound excellent in radical polymerization reactivity and cationic polymerization reactivity, and copolymerizability with a poorly compatible fluorovinyl monomer as well, and useful as e.g. a photocurable component.

SOLUTION: This new oxetane compound is a compound of formula I (R¹ is H, an alkyl, F, a fluoroalkyl, alkyl, an aryl, furyl or thienyl; R² to R⁴ are each H or a 1-6C alkyl; (m) and (n) are each 1-10), e.g. 2-(3-methyl-3-oxetanemethoxy)ethyl vinyl ether. The compound of formula I is obtained by reaction between an oxetane alcohol of formula II and a halogenated vinyl ether compound of formula III (X is a halogen) in the presence of a phase-transfer catalyst such as a quaternary ammonium salt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26444

(P2000-26444A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 D 305/06		C 0 7 D 305/06	4 C 0 4 8
B 0 1 J 31/02		B 0 1 J 31/02	X 4 C 0 6 3
	1 0 2		1 0 2 X 4 H 0 3 9
C 0 7 D 407/04	3 0 5	C 0 7 D 407/04	3 0 5
409/04	3 0 5	409/04	3 0 5

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-194815

(22) 出願日 平成10年7月9日 (1998.7.9)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 杉山 直樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 関口 学

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

最終頁に続く

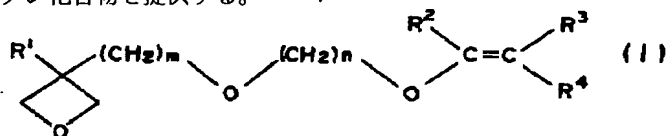
(54) 【発明の名称】 オキセタン化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性に優れるとともに、他の共重合性モノマーとの相溶性や共重合性に優れたオキセタン化合物を提供する。 *

* 【解決手段】 下記一般式 (1) で表されるオキセタン化合物。

【化1】



[一般式 (1) 中、置換基 R^1 は、水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基

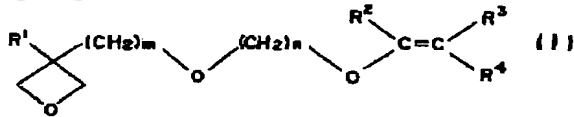
R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が1~6のアルキル基であり、 m および n は、それぞれ1~10の整数である。]

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるオキセタン化合物。

【化 1】



【一般式 (1) 中、置換基 R^1 は、水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が 1～6 のアルキル基であり、 m および n は、それぞれ 1～10 の整数である。】

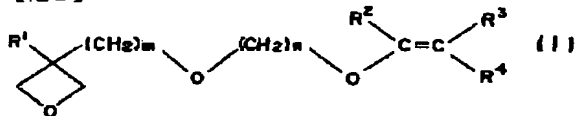
【請求項 2】 前記置換基 R^2 、 R^3 および R^4 が、それぞれ水素原子である請求項 1 に記載のオキセタン化合物。

【請求項 3】 前記置換基 R^1 が、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基である請求項 1 または 2 に記載のオキセタン化合物。

【請求項 4】 前記繰り返し数 m が 1～4 の整数であり、かつ、前記繰り返し数 n が 2～5 の整数である請求項 1～3 のいずれか一項に記載のオキセタン化合物。

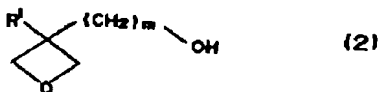
【請求項 5】 下記一般式 (1) で表されるオキセタン化合物の製造方法において、下記一般式 (2) で表されるオキセタンアルコール化合物と、下記一般式 (3) で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、相間移動触媒の存在下に反応させることを特徴とするオキセタン化合物の製造方法。

【化 2】



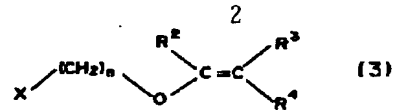
【一般式 (1) 中、置換基 R^1 は、水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が 1～6 のアルキル基であり、 m および n は、それぞれ 1～10 の整数である。】

【化 3】



【一般式 (2) 中、置換基 R^1 および繰り返し数 m は、一般式 (1) の内容と同一である。】

【化 4】



【一般式 (3) 中、置換基 R^2 、 R^3 、 R^4 および繰り返し数 n は、それぞれ一般式 (1) の内容と同一であり、 X はハロゲン原子である。】

【請求項 6】 前記一般式 (2) で表されるオキセタンアルコール化合物 1 モルに対して、前記一般式 (3) で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を、0.1～10 モルの範囲内で反応させてなる請求項 5 に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【請求項 7】 前記一般式 (3) で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物におけるハロゲン原子が、クロルまたはブロムであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【請求項 8】 前記相間移動触媒が、4 級アンモニウム塩および 4 級ホスホニウム塩あるいはいずれか一方の化合物である請求項 5～7 のいずれか一項に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【請求項 9】 前記一般式 (2) で表されるオキセタンアルコール化合物と、前記一般式 (3) で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、アルカリ条件下に反応させてなる請求項 5～8 のいずれか一項に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【請求項 10】 前記一般式 (2) で表されるオキセタンアルコール化合物と、前記一般式 (3) で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、0～100℃の範囲内の温度で反応させてなる請求項 5～9 のいずれか一項に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オキセタン化合物およびその製造方法に関する。より詳しくは、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性に優れるとともに、他の不飽和モノマー（ビニルモノマー等）との相溶性および共重合性に優れたオキセタン化合物およびそのオキセタン化合物が効率的に得られる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 耐熱性及び各種被着体に対する接着性に優れ、またカチオン重合性に優れていることから、光硬化性組成物における光硬化成分としてエポキシ樹脂が多用されている。しかしながら、従来のエポキシ樹脂を使用した光硬化性組成物は、酸、アルカリ存在下では、反応を制御することが容易でなく、室温でも反応してしまい、保存安定性や使い勝手に乏しいという問題が見られた。そのため、エポキシ樹脂を使用した光硬化性組成物において、光硬化成分と、光硬化触媒とを物理的に分けて、いわゆる二液タイプとするなどの提案がなされている。しかしながら、使用前に光硬化成分と光硬化触媒と

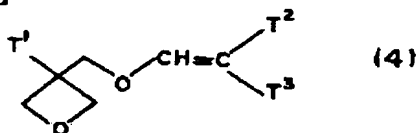
を均一に混合しなければならず、使い勝手が悪く、また、混合不足による光硬化不良等も生じやすかった。

【0003】そこで、エポキシ樹脂に代わるカチオン重合可能な樹脂として、オキセタン化合物が提案されている。例えば、特開平6-16804号公報、特開平7-53711号公報、特開平7-62082号公報、特開平9-31186号公報、特開平7-173279号公報および特開平9-143259号公報には、オキセタン基以外のエーテル結合を含まないオキセタン化合物を主成分とした光硬化性オキセタン組成物（活性エネルギー線硬化型組成物）が開示されている。

【0004】さらに、特開平7-17958号公報には、下記一般式（4）で表されるオキセタン化合物、かかるオキセタン化合物とカチオン性光重合開始剤とからなる紫外線硬化性組成物および、パティソン（Pattison, J. Am. Chem. Soc., 1958, 79）の合成方法を利用したオキセタン化合物の製造方法が開示されている。

【0005】

【化4】



【0006】〔一般式（4）中、 T^1 は、水素原子、炭素数が1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数が1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、 T^2 は炭素数が1～6のアルキル基であり、 T^3 は水素原子または炭素数が1～6のアルキル基である。〕

【0007】しかしながら、上述したオキセタン化合物は、ラジカル重合性に乏しく、他のビニルモノマーとの共重合性に乏しいという問題が見られた。また、一般式（4）で表されるオキセタン化合物を合成するのにパティソンの合成方法を利用しているが、かかる合成方法では、分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させたオキセタン化合物を合成することは出来なかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の発明者らは鋭意検討した結果、オキセタン化合物の分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させることにより、上述した問題を解決できることを見出した。すなわち、分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させることにより、オキセタン化合物における不飽和基のラジカル重合性を著しく速め、しかもオキセタン化合物におけるオキセタン基のカチオン重合性をそのまま維持できることを見出した。

【0009】また、分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させることにより、他の共重合性モノ

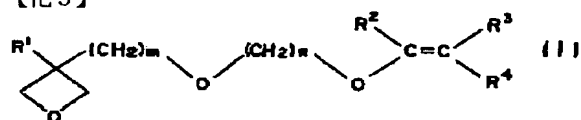
マーとの相溶性も向上し、さらに、ラジカル重合性が向上したことと相まって、均一な共重合体が得られることを見出した。よって、本発明は、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性に優れ、しかも共重合性にも優れたオキセタン化合物を提供することを目的とする。また、本発明の別の目的は、オキセタン化合物が効率的に得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式（1）で表される、分子内にオキセタン基以外の複数個のエーテル結合を含有してなるオキセタン化合物である。

【0011】

【化5】



【0012】〔一般式（1）中、置換基 R^1 は、水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が1～6のアルキル基であり、 m および n は、それぞれ1～10の整数である。〕

【0013】このような構造とすることにより、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性にそれぞれ優れ、しかも他の共重合性モノマーとの相溶性にも優れたオキセタン化合物とすることができる。

【0014】また、本発明のオキセタン化合物を構成するにあたり、不飽和基における置換基 R^2 、 R^3 および R^4 がそれぞれ水素原子であることが好ましい。

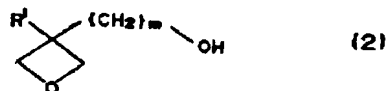
【0015】また、本発明のオキセタン化合物を構成するにあたり、置換基 R^1 が水素原子または炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。

【0016】また、本発明のオキセタン化合物を構成するにあたり、繰返し数 m が1～4の整数であり、かつ、繰返し数 n が2～5の整数であることが好ましい。

【0017】また、本発明の別の態様は、上記した一般式（1）で表されるオキセタン化合物の製造方法であり、一般式（2）で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式（3）で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、相間移動触媒の存在下に反応させることを特徴とするオキセタン化合物の製造方法に関する。

【0018】

【化6】

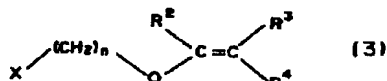


【0019】〔一般式（2）中、置換基 R^1 および繰り

返し数 m は、一般式(1)の内容と同一である。]

【0020】

【化7】



【0021】[一般式(3)中、置換基 R^2 、 R^3 、 R^4 、および繰り返し数 n は、それぞれ一般式(1)の内容と同一であり、 X はハロゲン原子である。]

【0022】このような製造方法とすることにより、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性に優れ、しかも他の共重合性モノマーとの相溶性にも優れたオキセタン化合物を、効率良く製造することができる。

【0023】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルに対して、前記一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を、0.1~10モルの範囲内で反応させることが好ましい。

【0024】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物におけるハロゲン原子が、クロルまたはブロムであることが好ましい。

【0025】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、相間移動触媒が、4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩あるいはいずれか一方の化合物であることが好ましい。

【0026】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、アルカリ条件下に反応させることが好ましい。

【0027】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、0~100℃の範囲内の温度で、反応させることが好ましい。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、オキセタン化合物の構造、オキセタン化合物の製造方法およびオキセタン化合物の使用例(光硬化性組成物)の観点から、それぞれ具体的に説明する。

【0029】[第1の実施形態]本発明における第1の実施形態は、一般式(1)で表される分子内にオキセタン基以外の複数個のエーテル結合を含有してなるオキセタン化合物である。

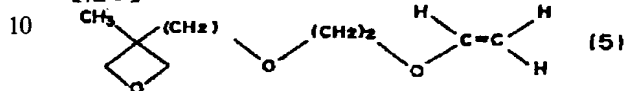
【0030】(1) 構造例

オキセタン化合物の構造の一例について、図1に示す赤外吸収スペクトルおよび図2に示すプロトン-NMRスペクトルに基づいて説明する。

【0031】かかる赤外吸収スペクトルは、下式(5)に示す2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル(実施例1)に関するものであり、フーリエ型赤外分光装置JIR-5500(日本電子(株)製)を用いて、測定したものである。横軸に波数(cm^{-1})が採って示してあり、縦軸に赤外吸収比(%)が採って示してある。

【0032】

【化8】



【0033】図1に示す赤外吸収スペクトルから理解されるように、波数 977 cm^{-1} に、オキセタン環の振動に帰属する顕著なピークが表れている。また、波数 1618 cm^{-1} に、ビニル基の伸縮振動に帰属する顕著なピークが表れている。さらに、波数 1128 cm^{-1} に、メトキシ部分のエーテル結合に帰属するピークが表れており、波数 1047 cm^{-1} および波数 1203 cm^{-1} にビニル基に隣接したエーテル結合に帰属するピークが表れている。よって、このような波数にそれぞれ赤外吸収ピークが表れていれば、オキセタン環、ビニル基および複数のエーテル結合を有していることが確認できる。したがって、第1の実施形態であるオキセタン化合物である可能性が高いと言える。

【0034】また、図2に示すプロトン-NMRスペクトルは、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル(実施例1)に関し、プロトン-NMR測定装置JNM-EX90(日本電子(株))を用いて、溶媒 CDCl_3 、分解能90MHzの条件で測定したものである。横軸に δ (ppm)が採って示してあり、縦軸に水素強度が採って示してある。詳細なデータは実施例1において説明するが、プロトン-NMRスペクトル上、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルの有する水素に帰属したピークが、 $\delta=1.3$ 、 3.5 、 3.7 、 3.9 、 4.0 ~ 4.2 、 4.3 ~ 4.5 および 6.5 等に表れている。

【0035】(2) 置換基

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物における置換基について説明する。まず、一般式(1)中の置換基 R^1 は、上述したように水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。但し、不飽和基におけるラジカル反応性やオキセタン環のカチオン重合性がより優れている観点から、置換基 R^1 としては、炭素数1~4のアルキル基がより好ましく、さらに好ましくはメチル基およびエチル基である。

【0036】また、一般式(1)中の置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が1~6

のアルキル基であるが、水素原子であることがより好ましい。かかる置換基 R^2 、 R^3 および R^4 がそれぞれ水素原子の場合、オキセタン化合物のラジカル反応速度が特に速くなるためである。なお、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも、異なっても良い。

【0037】また、一般式(1)中の繰り返し数 m は1～10の整数である。但し、ビニル基におけるラジカル反応性がより優れており、しかも、オキセタン化合物を製造する際の原料同士の反応が容易に生じる観点から、繰り返し数 m を、1～4の範囲内の整数とするのがより好ましい。

【0038】また、一般式(1)中の繰り返し数 n についても1～10の整数であるが、ビニル基におけるラジカル反応性がより優れており、しかも、オキセタン化合物を製造する際の原料同士の反応が容易に生じる観点から、繰り返し数 n を、2～5の範囲内の整数とするのがより好ましい。

【0039】(3) 共重合モノマー

第1の実施形態におけるオキセタン化合物は、他の共重合モノマーと相溶性や共重合性に優れているという特徴がある。したがって、各種の共重合モノマーとともに、均一な共重合体を得ることができる。ここで、併用可能な好ましい共重合モノマーとして、

①エチレン性不飽和モノマー（フッ素系不飽和モノマー以外）

②フッ素系不飽和モノマー

が挙げられる。

【0040】①エチレン性不飽和モノマー

エチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和結合($C=C$)を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーと定義することができる。なお、共重合モノマーを添加した場合には、後述するラジカル性光重合開始剤や熱分解型のラジカル発生剤を添加して、オキセタン化合物と共重合させることが好ましい。

【0041】したがって、エチレン性不飽和モノマーである単官能性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリロイルホルリン、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、 t -オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)ア

クリレート、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、テトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタプロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0042】また、上述した単官能性モノマーのうち、耐候性を確保する目的で芳香環を含有しないアクリレートモノマーがより好ましい。このようなアクリレートモノマーとしては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0043】また、エチレン性不飽和モノマーのうち、多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジエチルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリ

ールテトラ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの（メタ）アクリレートなどが例示される。

【0044】これらの多官能性モノマーの中でも、耐候性あるいは耐熱性がより優れていることから芳香環を含有しないアクリレートモノマーが好ましい。したがって、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

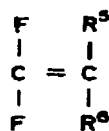
【0045】また、上述した単官能モノマーおよび多官能モノマーは、それぞれ別個に使用することもできるし、あるいは単官能モノマーと多官能モノマーとを組み合わせ使用することも好ましい。このような組み合わせに使用する多官能モノマーとしては、上述したもののうち、トリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ペンタ（メタ）アクリレート化合物、ヘキサ（メタ）アクリレート化合物の中から選択することが好ましい。これらのうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

【0046】② フッ素系不飽和モノマー

フッ素系不飽和モノマー（単に、フッ化化合物と称する場合がある。）としては、下記一般式（6）で表される化合物が好ましい。

【0047】

【化9】



(6)

【0048】〔一般式（6）中、置換基 R^5 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子であり、置換基 R^6 は、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、アルコキシ基またはフッ化アルコキシ基で表される基である。〕

10 【0049】また、一般式（6）で表されるフッ化化合物の種類は特に制限されるものではないが、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3、3、3-トリフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、あるいは、アルキルパーフルオロビニルエーテル類もしくはアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテル類；パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）、パーフルオロ（イソブチルビニルエーテル）等のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類；パーフルオロ（プロボキシプロピルビニルエーテル）等のパーフルオロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類；および2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2，2，3，3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート等を挙げるができる。

【0050】なお、これらのフッ化化合物は、1種を単独で使用することもできるし、また、2種以上を組合わせて使用することも好ましい。例えば、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルとの併用、あるいは、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルとの併用が好ましい。

40 【0051】次に、オキセタン化合物をラジカル重合する際に添加する共重合モノマーの添加量について説明する。すなわち、共重合モノマーの添加量は特に制限されるものではないが、例えば、オキセタン化合物100重量部に対して、0.1～1000重量部の範囲内の値とするのが好ましい。共重合モノマーの添加量が0.1重量部未満となると、添加効果が発現しない傾向があり、一方、1000重量部を超えると、均一に混合したり、あるいは光硬化性が低下する傾向がある。したがって、共重合モノマーの添加量を1.0～100重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2.0～30重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

50 【0052】〔第2の実施形態〕第2の実施形態は、一

般式(1)で表されるオキセタン化合物の製造方法である。

【0053】(1) 原料

まず、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の原料について説明する。すなわち、脱ハロゲン化水素反応であるモトイの方法(Motoi, et. Al., Bul. Chem. Soc. Jpn. 61, 1998)に準拠して、オキセタン化合物を製造できるものであれば、いずれの原料も使用することができる。具体的には、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とのエーテル化反応により、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造することができる。

【0054】より具体的な一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物としては、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-メチル-3-オキセタンプロパノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンプロパノール、3-プロピル-3-オキセタンメタノール、3-プロピル-3-オキセタンエタノール、3-プロピル-3-オキセタンプロパノール等の1種単独あるいは2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0055】また、より具体的な一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物としては、2-クロルエチルビニルエーテル、2-ブロムエチルビニルエーテル、3-クロルプロピルビニルエーテル、3-ブロムプロピルビニルエーテル、4-クロルブチルビニルエーテル、4-ブロムブチルビニルエーテル等の1種単独あるいは2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0056】また、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物との反応割合は特に制限されるものではないが、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルあたり、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を0.1~10モルの範囲内で反応させることが好ましい。ハロゲン化ビニルエーテル化合物の割合がこのような範囲外となると、未反応モノマーが多く残留し、オキセタン化合物のラジカル反応性が低下する傾向がある。したがって、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルあたり、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を0.3~3.0モルの範囲内で反応させることがより好ましい。

【0057】(2) 反応温度

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応温度について説明する。かかる反応温度は、オキセタン化合物の収率等を考慮して定められるが、例えば、0~100℃の範囲内の温度が好ましい。反応温度が0℃未満となると、反応原料の反応性が著し

く低下し、収率が極端に低下する傾向があり、一方、反応温度が100℃を超えると、使用可能な有機溶媒の種類が限定される傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際の反応温度を、10~90℃の範囲内の値とするのがより好ましく、20~80℃の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0058】(3) 反応時間

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応時間について説明する。かかる反応時間は、オキセタン化合物の収率や反応温度等を考慮して定められるが、例えば、0~100℃の反応温度において、10分~100時間の範囲内の値とするのが好ましい。反応時間が10分未満となると、未反応原料が多く残留する傾向があり、一方、反応時間が100時間を超えると、生産性が低下する傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際の反応時間を、30分~50時間の範囲内の値とするのがより好ましく、1~10時間の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0059】(4) 反応雰囲気(pH)

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応雰囲気(pH)について説明する。かかる反応雰囲気(pH値)は、オキセタン化合物の収率等を考慮して定められるが、例えば、5~14の範囲内の値とするのが好ましい。pH値が5未満となると、副反応が生じやすくなり、収率が低下する傾向があり、一方、pH値が14を超えると、使用原料の種類が過度に制限される傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際のpH値を、6~14の範囲内の値とするのがより好ましく、7~14の範囲内の値とするのがさらに好ましい。なお、このような範囲内の値にpH値を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを添加使用することが好ましい。

【0060】(5) 相間移動触媒

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際に使用する相間移動触媒について説明する。かかる相間移動触媒は、オキセタンアルコール化合物とハロゲン化ビニルエーテル化合物との反応性を向上させるために添加するが、例えば、原料の総量を100重量部としたときに、相間移動触媒の添加量を0.1~30重量部の範囲内の値とするのが好ましい。相間移動触媒の添加量が0.1重量部未満となると、原料同士の反応性が著しく低下し、収率が極端に低下する傾向があり、一方、相間移動触媒の添加量が30重量部を超えると、精製が困難となる傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際に使用する相間移動触媒の添加量を、原料100重量部あたり、1.0~20.0重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2.0~10.0重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0061】また、相間移動触媒の種類についても、特に制限されるものではないが、例えば、4級アンモニウ

ム塩および4級ホスホニウム塩あるいはいずれか一方の化合物であることが好ましい。より具体的には、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、トリエチルヘキサデシルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムブロミド、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド、トリエチルヘキサデシルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド等の1種単独あるいは2種以上の組み合わせが挙げられる。

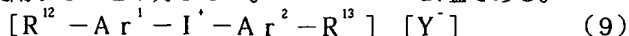
【0062】(6) 有機溶媒

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際に使用する有機溶媒について説明する。かかる有機溶媒としては、原料について良溶媒であり、また、製造が容易となる観点から、大気圧下での沸点が250℃以下の液体であることが好ましい。このような有機溶媒の例を挙げると、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルおよびγ-ブチロラクトンなどのエステル類、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素類の1種単独あるいは2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0063】[第3の実施形態] 第3の実施形態は、一般式(1)で表されるオキセタン化合物(以下、オキセタン化合物と称する場合がある。)と、光酸発生剤とを含有した光硬化性組成物である。なお、第3の実施形態においても、第1～2の実施形態で説明したオキセタン化合物等がそのまま使用することができるため、それらの説明については、ここでは省略する。

【0064】(1) 光酸発生剤の定義

第3の実施形態である光硬化性組成物に使用する光酸発生剤は、光などのエネルギー線を照射することにより分解して、オキセタン環を開環させて光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出する化合物と定義される。そして、第3の実施形態では、酸性活性物質(カチオン)を発生させる光酸発生剤を使用することを特徴としている。また、光酸発生剤を分解し、酸性活性物質を発生するするために照射する光エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線などの使用が好ましい。但し、一定のエネルギーレベルを有し、速硬化が可能で、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

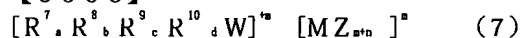


[一般式(9)中、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ1価

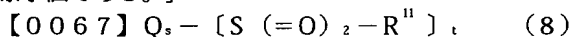
* 【0065】(2) 光酸発生剤の種類

次に、第3の実施形態に使用する光酸発生剤の種類を説明する。かかる光酸発生剤としては、一般式(7)で表される構造を有するオニウム塩(第1群の化合物)あるいは一般式(8)で表されるスルホン酸誘導体(第2群の化合物)を使用することが好ましい。

【0066】



[一般式(7)中、酸性活性物質(カチオン)はオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは $-N \equiv N$ であり、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 $[MX_{an}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、Cl、Brなどのハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]



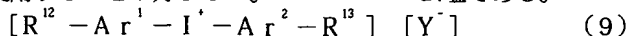
[一般式(8)中、Qは1価もしくは2価の有機基、 R^{11} は炭素数1～12の1価の有機基、添え字sは0又は1、添え字tは1又は2である。]

【0068】①第1群の化合物

まず、第1群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより活性物質を放出することができる化合物である。したがって、第1群の化合物におけるアニオン $[MZ_{an}]$ の具体例として、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)などが挙げられる。

【0069】また、第1群の化合物のオニウム塩において、上述したアニオン $[MZ_{an}]$ の代わりに、一般式 $[MZ^a OH^-]$ で表されるアニオンを有するオニウム塩を使用することも好ましい。さらに、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン(FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸アニオン、トリニトロトルエンスルホン酸アニオンなどの他のアニオンを有するオニウム塩を使用することも好ましい。

【0070】また、上述した第1群の化合物のうち、より好ましいのは、芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(9)で表されるジアリールヨードニウム塩である。



の有機基であり、同一でも異なってもよく、 R^{12} お

よび R^{13} の少なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を有しており、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なっても良く、 Y^- は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもしくは、 ClO_4^- 、 CF_3^- 、 SO_3^- から選ばれる陰イオンである。]

【0071】このようなジアリールヨードニウム塩としては、具体的に、(4- n -デシロキシフェニル)フェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

[4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウム トリフルオロスルホネート、[4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、[4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロスルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメチルスルホネート等の1種単独または2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0072】②第2群の化合物

次に、第2群の化合物のスルホン酸誘導体について説明する。好ましいスルホン酸誘導体の種類としては、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類が挙げられる。また、より好ましくはイミドスルホネート類、さらに好ましくはイミドスルホネートの中でトリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

【0073】(3)光酸発生剤の添加量

次に、第3の実施形態に使用する光酸発生剤の添加量(含有割合)について説明する。かかる光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、オキセタン化合物100重量部に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、光硬化性が低下し、十分な

硬化速度が得られない傾向がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。したがって、光硬化性と得られる硬化物の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光酸発生剤の添加量を、オキセタン化合物100重量部に対して1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0074】(4)添加剤等

第3の実施形態である光硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、ビニルモノマー、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤および有機溶剤などの添加剤等をさらに含有させることも好ましい。

【0075】①ビニルモノマーおよびラジカル性光重合開始剤

第3の実施形態である光硬化性組成物において、アクリルモノマー等のビニルモノマーと、ラジカル性光重合開始剤(ラジカル発生剤)とをそれぞれ添加してもよい。ラジカル発生剤は、光などのエネルギー線を受けることにより分解してラジカルを発生させ、このラジカルによってラジカル反応性基を重合反応させる化合物である。したがって、別途光硬化性組成物に対して添加したビニルモノマーを、開環させ、高分子量化あるいは架橋させることができる。

【0076】②光増感剤

第3の実施形態である光硬化性組成物において、光酸発生剤と併用して光増感剤を配合してもよい。光増感剤は、光などのエネルギー線を有効に吸収し、光酸発生剤を有効に分解させることができる化合物である。このような光増感剤としては、チオキサントン、ジエチルチオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；アントラキノ、プロムアントラキノおよびアントラキノの誘導体；アントラセン、プロムアントラセンおよびアントラセン誘導体；ペリレンおよびペリレンの誘導体；キサンテン、チオキサンテンおよびチオキサンテンの誘導体；クマリンおよびケトクマリン等を挙げることができる。また、これらの光増感剤中で、より好ましい化合物としては、ジエチルチオキサントンおよびプロムアントラセンである。

【0077】また、光増感剤の添加量は特に制限されるものではないが、光酸発生剤100重量部に対して、0.01~300重量部の範囲内の値とすることが好ましい。光増感剤の添加量が0.01重量部未満となると、添加効果が発現しない傾向があり、一方、300重量部を超えると、耐候性等を低下させる傾向がある。したがって、添加効果の発現性と、耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光増感剤の添加量を、光酸発生剤100重量部に対して、0.5~100重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1.0~50重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0078】③有機溶媒

第3の実施形態である光硬化性組成物において、有機溶媒を配合することが好ましい。有機溶媒を添加することにより、オキセタン化合物と、光酸発生剤とをより均一に混合することができる。また、光硬化性樹脂組成物の粘度を調節して使用性や塗膜性を向上させることもできる。したがって、有機溶媒を配合することにより、光硬化性樹脂組成物の粘度を1~10000cps(25℃)の範囲内の値とするのが好ましい。粘度がこれらの範囲を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となる傾向がある。

【0079】また、使用する有機溶媒としては、本発明の目的、効果を損なわない範囲で選ぶことができるが、通常、大気圧下での沸点が50~200℃の範囲内の値を有する有機化合物であり、各成分を均一に溶解させる有機化合物であれば好ましい。したがって、好ましい有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることが可能である。

【0080】④その他

第3の実施形態である光硬化性組成物において、さらに各種の添加剤を含有することが好ましい。このような添加剤としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系ポリマー、シリコン系樹脂、ポリスルフィド系樹脂などのポリマーやオリゴマーが挙げられる。また、その他の添加剤として、フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの重合禁止剤；重合開始助剤；レベリング剤；チクソ付与剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；シランカップリング剤；無機充填剤；顔料；染料などが挙げられる。

【0081】(4)使用方法

まず、第3の実施形態である光硬化性組成物を使用する場合、基材(適用部材)にコーティングする方法が一般に採られる。ここで、光硬化性組成物のコーティング方法としては、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート

法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法などの方法を用いることが好ましい。

【0082】また、第3の実施形態である光硬化性組成物を光硬化させる手段は、特に制限されるものではなく、種々の常法手段を採用することができる。例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプなどの光源を用いて、塗膜全面に光照射することが好ましい。また、レーザ光、あるいはレンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光等を走査させながら光硬化性組成物に照射することも好ましい。さらに、所定のパターンの光透過部を有するフォトマスクを用い、このフォトマスクを介して非収束光を組成物に照射したり、あるいは、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を組成物に照射することも好ましい。

【0083】[第4の実施形態] 第4の実施形態は、一般式(1)で表されるオキセタン化合物と、光酸発生剤と、反応性希釈剤とを含有した光硬化性組成物である。このように反応性希釈剤を添加(配合)することにより、得られる光硬化物の物性を調節したり、あるいは光硬化性組成物の光反応性を調節することができる。なお、第4の実施形態においても、第1~3の実施形態で説明したオキセタン化合物や光酸発生剤あるいは使用方法等がそのまま使用することができるため、ここでの説明は省略する。

【0084】(1) 反応性希釈剤の配合量

第4の実施形態において、反応性希釈剤の配合量(添加量)は特に制限されるものではないが、例えば、オキセタン化合物100重量部に対して、0.1~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。反応性希釈剤の配合量が1重量部未満となると、添加効果が発現しない傾向があり、一方、100重量部を超えると、得られた光硬化物の耐熱性や耐候性が低下する傾向がある。したがって、反応性希釈剤の配合量を1.0~50重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2.0~30重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0085】(2) 反応性希釈剤の種類

次に、第4の実施形態に使用する反応性希釈剤の種類について説明する。かかる反応性希釈剤として、①カチオン重合性モノマーおよび②エチレン性不飽和モノマーあるいはいずれか一方のモノマーを配合することが好ましい。なお、エチレン性不飽和モノマーの種類については、第1の実施形態で既に説明したので、ここでの説明は省略する。

【0086】①カチオン重合性モノマー

反応性希釈剤であるカチオン重合性モノマーとは光酸開始剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす有機化合物と定義される。したがって、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキソラン化

合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などが挙げられる。これらのカチオン重合性モノマーは、1種単独、あるいは2種以上を組み合わせることも好ましい。

【0087】また、上述したカチオン重合性モノマーとしてのエポキシ化合物は、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノメタジジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス

(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、プチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油；エポキシステアリン酸ブチル；エポキシステアリン酸オクチル；エポキシ化

アマニ油；エポキシ化ポリブタジエンなどが例示される。

【0088】また、エポキシ以外の他のカチオン重合性モノマーとしては、トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキシタン、3, 3-ジクロロメチルオキシタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキシタン、ビス(3-エチル-3-メチルオキシ)ブタンなどのオキシタン類；テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランなどのオキサラン類；トリオキサン、1, 3-ジオキサラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタンなどの環状アセタール類； β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの環状ラクトン類；エチレンスルフィド、1, 2-プロピレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンなどのチイラン類；3, 3-ジメチルチエタンなどのチエタン類；エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル類；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンなどのエチレン性不飽和化合物類；上記の各化合物の誘導体などが例示される。

【0089】また、上述したカチオン重合性モノマーのうち、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

【0090】また、特に好ましいカチオン重合性モノマーは、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートなど、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物である。反応性希釈剤の全体量を100重量%としたときに、これらのエポキシ化合物を50重量%以上の割合で含むことにより、カチオン重合反応速度(硬化速度)がより速くなり、硬化時間の短縮化を図ることができる。

【0091】②エチレン性不飽和モノマー

反応性希釈剤として、第1の実施形態で説明した、共重合モノマーとしてのエチレン性不飽和モノマーをそのまま使用することができる。このようにエチレン性不飽和モノマーを使用することにより、光硬化において、ラジカル重合反応を併用することができる。したがって、よ

り速い光硬化速度を得ることができる。

【0092】ここで、第4の実施形態においてエチレン性不飽和モノマーを使用する場合、ラジカル性光重合開始剤（ラジカル発生剤）をさらに添加することが好ましい。ラジカル発生剤は、光等のエネルギー線を受けることにより分解してラジカルを発生させ、このラジカルによってラジカル重合性基を重合反応させる化合物である。

【0093】このようなラジカル発生剤としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノ、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げられる。なお、かかるラジカル発生剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0094】なお、ラジカル発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、エチレン性不飽和モノマー100重量部に対して通常0.01~10重量部の範囲内の値であり、好ましくは0.1~5重量部の範囲内の値である。

【0095】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重量部を意味している。

【0096】【実施例1】

(オキセタン化合物の合成) 攪拌機、温度計、冷却機および滴下ロートを備えた5リットルのセパラブルフラスコ内に、1.2リットルのヘキサンと、1560gの50重量%水酸化ナトリウム水溶液とを収容した後、相間移動触媒として、53gのテトラ-n-ブチルアンモニ

ウムブロミド(0.16モル、和光純薬工業(株)製)を加えた。次いで、予め作成しておいた、139gの3-メチル-3-オキセタンメタノール(1.36モル、アルドリッチ社製)と、369gの2-クロロエチルビニルエーテル(3.46モル、日曹丸善ケミカル(株)製)とからなる混合溶液を、室温(25℃)で、セパラブルフラスコ内に滴下した。

【0097】滴下終了後、オイルバスを用いてセパラブルフラスコを加熱し、セパラブルフラスコ内の温度を67℃とした。その温度で、5時間還流しながら、3-メチル-3-オキセタンメタノールと、2-クロロエチルビニルエーテルとを反応させて、反応液を得た。得られた反応液を氷温冷却した後、この反応液に対して、同様に氷温冷却した水を2.4リットル加えて激しく振とうした。その後、水層と有機層を分液して、有機層のみを採取した。得られた有機層に対し、50(g)の炭酸カルシウムを加えて脱水した。乾燥後の有機層から減圧濃縮によって、有機溶媒であるヘキサンを除去し、さらに、温度67℃、圧力5mmHgの条件で真空蒸留し、精製物を得た。

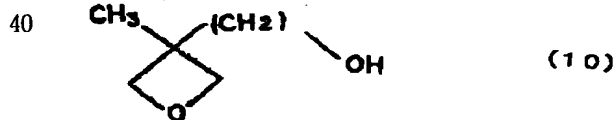
【0098】(オキセタン化合物の評価) 得られた精製物につき、赤外吸収スペクトルの測定、プロトン-NMRの測定およびC. H. N. の元素分析を行った。また、得られた精製物につき、ラジカル反応性の評価および他のビニルモノマーとの共重合性の評価を行った。

【0099】(1) 赤外吸収スペクトルの測定

上述したフーリエ変換型赤外分光装置JIR-5500を用いて、KBr法により、室温(25℃)、解像度4cm⁻¹、ゲイン1倍、スキャン回数2回の条件で測定した。図1に、測定した赤外吸収スペクトルを示す。なお、参考のために、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルを合成する際に原料として用いた、下記式(10)で表される3-メチル-3-オキセタンメタノールの赤外吸収スペクトルを図3に示し、同様に、下記式(11)で表される2-クロロエチルビニルエーテルの赤外吸収スペクトルを図4に示す。

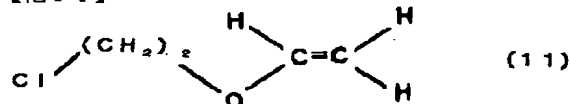
【0100】

【化10】



【0101】

【化11】



【0102】図1に示す赤外吸収スペクトルから理解されるように、波数 977 cm^{-1} に、オキセタン環の振動に帰属する顕著なピークが表れている。また、波数 1618 cm^{-1} に、ビニル基の伸縮振動に帰属する顕著なピークが表れている。さらに、波数 1128 cm^{-1} に、メトキシ部分のエーテル結合に帰属するピークが表れており、波数 1047 cm^{-1} および波数 1203 cm^{-1} にビニル基に隣接したエーテル結合に帰属するピークが表れている。よって、得られた精製物は、後述するプロトン-NMRスペクトルおよびCHNの元素分析の結果を加味して、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルであることが確認された。

【0103】(2) プロトン-NMRスペクトルの測定
プロトン-NMRスペクトルは、プロトン-NMR測定装置JNM-EX90(日本電子(株)製)を用いて、溶媒 CDCl_3 、分解能 90 MHz の条件で測定したものである。図1に、測定したプロトン-NMRチャートを示す。なお、参考のために、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルを合成する際に原料として用いた、3-メチル-3-オキセタンメタノールのプロトン-NMRスペクトルを図5に示し、同様に、2-クロロエチルビニルエーテルのプロトン-NMRスペクトルを図6に示す。

【0104】図2に示したプロトン-NMRスペクトルから理解されるように、

$\delta = 1.3$ (ピーク形状s、3H、 CH_3 -オキセタン環における CH_3 水素に帰属)、

$\delta = 3.5$ (ピーク形状s、2H、オキセタン環に隣接する CH_2 水素に帰属)、

$\delta = 3.7$ (ピーク形状m、2H、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ における左側から二番目の CH_2 水素に帰属)、

$\delta = 3.9$ (ピーク形状m、2H、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ における左側の CH_2 水素に帰属)、

$\delta = 4.0 \sim 4.2$ (ピーク形状4重線、2H、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ における右側の CH_2 水素に帰属)、

$\delta = 4.3 \sim 4.5$ (ピーク形状dd、4H、オキセタン環中の CH_2 水素に帰属)、および

$\delta = 6.5$ (ピーク形状dd、1H、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ におけるCH水素に帰属)

というデータが得られた。

【0105】(3) C、H、Nの元素分析
元素分析装置CHNコーダーMT-3型(ヤナコ(株)製)を用いて、炭素および水素の重量比を算出した。その結果、炭素 60.12% および水素 9.34% という重量比率が得られた。また、得られた精製物を、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルとした時の理論重量(計算値)である、炭素 62.74% および水素 9.37% という値と極めて良い一致を示すことを確認した。

【0106】(4) ラジカル反応性の評価

内容積 0.5 リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスを用いて十分に窒素置換した。次いで、このオートクレーブ内に、得られた精製物(2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル) 20 g と、ラジカル発生剤として過酸化ベンゾイル 0.2 g と、有機溶剤として酢酸エチル 200 g とを収容した。そして、オートクレーブ内を十分に攪拌した後、ドライアイスおよびメタノールを用いて、オートクレーブ内の温度を -50°C まで冷却し、再度窒素ガスを用いて、系内の酸素を除去した。

【0107】次いで、オートクレーブ内の温度を 70°C に昇温させ、攪拌しながら、 20 時間かけて2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルのラジカル重合を行った。その後、オートクレーブを水冷し、反応を停止させた後、オキセタン重合体溶液(ポリマー溶液)を得た。得られたオキセタン重合体溶液を、多量のメタノール中に投入し、オキセタン重合体を析出させた。その後、多量のメタノールを用いて、オキセタン重合体を洗浄し、さらに、温度 50°C で真空乾燥を行い、精製したオキセタン重合体を得た。したがって、得られた精製物である2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルは、優れたラジカル重合性を有することが確認された。

【0108】(5) 共重合性の評価

(オキセタン共重合体の作成) 内容積 0.5 リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスを用いて十分に窒素置換した。次いで、このオートクレーブ内に、得られた精製物(2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル) 19.0 g と、エチルビニルエーテル 31.8 g とを収容した。さらに、ラジカル発生剤としてノニオン性反応性乳化剤(旭電化(株)製、NE-30) 10 g と、アゾ基含有ポリジメチルシロキサン(和光純薬工業(株)製、VP S-1001) 1.0 g と、過酸化ラウロイル 0.5 g とを収容し、最後に有機溶剤として酢酸エチル 300 g を収容した。そして、共重合成分等を十分に攪拌した後、ドライアイスおよびメタノールを用いて、オートクレーブ内の温度を -50°C まで冷却し、再度窒素ガスを用いて、系内の酸素を除去した。

【0109】次いで、ヘキサフルオロプロピレン(ガス) 99.3 g をオートクレーブ内に導入した後、オートクレーブ内の温度を 70°C に昇温させた。なお、 70°C に昇温した時点での、オートクレーブ内の圧力は 5.8 kgf/cm^2 であった。オートクレーブ内の共重合成分等を攪拌しながら、温度を 70°C に保持したまま、 20 時間かけてラジカル重合を行った。そして、オートクレーブ内の圧力が 2.5 kgf/cm^2 まで低下した時点で、オートクレーブを水冷し、反応を停止させた。オートクレーブ内の温度が室温まで降下したのを確認し

た後、オートクレーブを開放し、未反応モノマーを系外に放出させるとともに、オキセタン共重合体溶液（ポリマー溶液）を採り出した。

【0110】得られたオキセタン共重合体溶液を、多量のメタノール中に投入し、オキセタン共重合体を析出させた。その後、多量のメタノールを用いて、オキセタン共重合体を洗浄し、さらに、温度50℃で真空乾燥を行い、精製したオキセタン共重合体を得た。したがって、得られた精製物である2-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）エチルビニルエーテルは、他の共重合性モノマーと優れた相溶性を有することが確認された。また、得られたオキセタン共重合体は、以下の様な評価項目において、それぞれ5回測定し、均一な特性（値）を示すことも確認された。

【0111】（オキセタン共重合体の評価）

（1）数平均分子量の測定

得られたオキセタン共重合体を、濃度0.5重量%となるようにTHF（テトラヒドロフラン）に溶解させた。次いで、GPC装置HLC-8020（東ソー（株）製）を用いて、GPCカラムからの溶出時間を屈折率計（RI）で検知し、得られた溶出時間から、ポリスチレン換算分子量として、数平均分子量を算出した。その結果、得られたオキセタン共重合体の数平均分子量は40000であった。

【0112】（2）フッ素含量

得られたオキセタン共重合体のフッ素含量を、アリザリンコンプレクソン法に準拠して測定した。その結果、得られたオキセタン共重合体のフッ素含量は48.0重量%であった。

【0113】（3）ガラス転移温度の測定

得られたオキセタン共重合体のガラス転移温度を、DSC装置910（デュボン社製）を用いて、（昇温速度10℃/分、窒素気流使用）の条件で測定した。その結果、得られたオキセタン共重合体のガラス転移温度は28.0℃であった。

【0114】（4）接触角の測定

得られたオキセタン共重合体の接触角を、FASE（株）製CA-X型接触角計を用いて、温度23℃、湿度50%RHの条件で測定した。その結果、純水に対するオキセタン共重合体の接触角は97°であった。なお、接触角が90°以上であれば、一般に優れた撥水性があるといえることができる。

【0115】（6）カチオン重合性の評価1

得られた精製物である2-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）エチルビニルエーテル100重量部に対し、熱酸発生剤であるサンエイDSI-80L（三新化学（株））を3重量部添加し、均一に混合した。得られた混合液を、石英板上にバーコーター（No. 10）を用いて塗布し、均一な厚さの塗膜を形成した。この塗膜を、オープンを用いて、100℃、1時間の条件で加熱

したところ、無色透明な硬化膜が得られた。したがって、得られた精製物である2-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）エチルビニルエーテルは、優れた熱カチオン重合性を有することが確認された。

【0116】（7）カチオン重合性の評価2

得られた精製物である2-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）エチルビニルエーテル100重量部に対し、光酸発生剤であるサンエイDSI-100L（三新化学（株））を3重量部添加し、均一に混合した。得られた混合液を、石英板上にバーコーター（No. 10）を用いて塗布し、均一な厚さの塗膜を形成した。この塗膜を、高圧水銀灯（オーク製作所（株））を用いて、露光量が200mJ/cm²となるような条件で紫外線を照射したところ、無色透明な硬化膜が得られた。したがって、得られた精製物である2-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）エチルビニルエーテルは、優れた光カチオン重合性を有することが確認された。

【0117】〔比較例1〕オキセタン基以外に、分子内にエーテル結合を一つ有する化合物として、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート（ISP社製）のラジカル重合性を評価した。まず、内容積0.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスを用いて十分に窒素置換した。次いで、このオートクレーブ内に、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート20.0gと、ラジカル発生剤として過酸化ベンゾイル0.2gと、有機溶剤として酢酸エチル200gとを収容した。そして、オートクレーブ内を十分に攪拌した後、ドライアイスおよびメタノールを用いて、オートクレーブ内の温度を-50℃まで冷却し、再度窒素ガスを用いて、系内の酸素を除去した。

【0118】次いで、オートクレーブ内の温度を70℃に昇温させ、攪拌しながら、20時間かけてプロペニルエーテルプロピレンカーボネートのラジカル重合を行った。そして、ラジカル反応後の溶液を、実施例1と同様に、多量のメタノール中に投入し、再沈精製を行ったが、固形分として高分子量体を得ることができなかった。したがって、プロペニルエーテルプロピレンカーボネートのラジカル重合性が乏しいことが確認された。

【0119】また、実施例1と同様に、オートクレーブ内に、ヘキサフルオロプロピレン（ガス）をオートクレーブ内に導入した後、共重合反応を行ったが、固形分としての共重合体を得ることができなかった。したがって、プロペニルエーテルプロピレンカーボネートは、ラジカル重合性に乏しいばかりか、フッ素系不飽和モノマーとの相溶性に乏しいことが確認された。

【0120】

【発明の効果】本発明のオキセタン化合物により、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性に優れるとともに、他の不飽和モノマー（ビニルモノマー等）、特に一般に相溶性に乏しいフッ素系ビニルモノマーとの共重

合性に優れたオキセタン化合物を提供することができるようになった。

【0121】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法に則して、オキセタンアルコール化合物と、ハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、相間移動触媒の存在下に反応させることにより、オキセタン化合物が効率的に得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルの赤外吸収スペクトルである。

【図2】 2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ) *

* エチルビニルエーテルのプロトン-NMRスペクトルである。

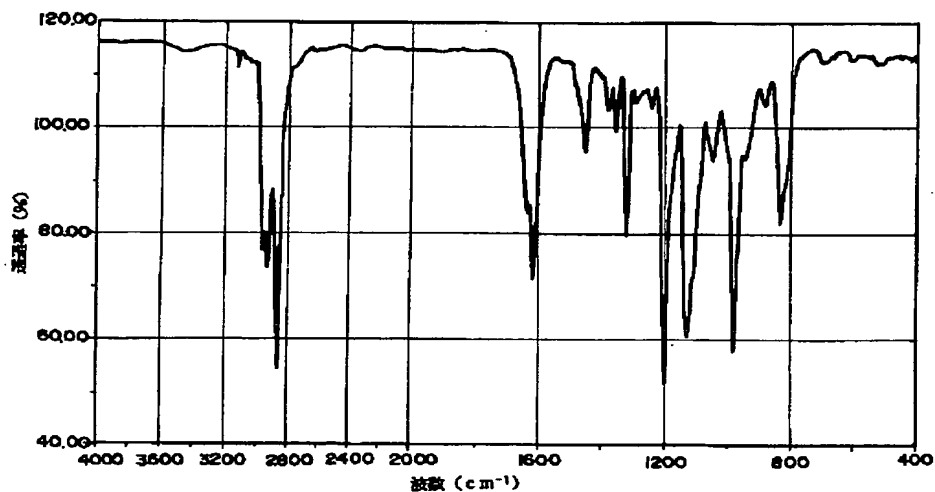
【図3】 3-メチル-3-オキセタンメタノールの赤外吸収スペクトルである。

【図4】 2-クロロエチルビニルエーテルの赤外吸収スペクトルである。

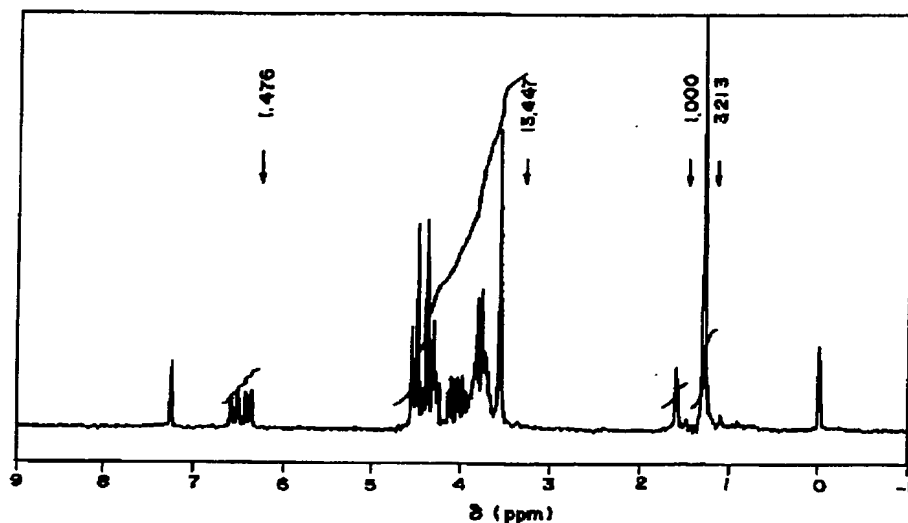
【図5】 3-メチル-3-オキセタンメタノールのプロトン-NMRスペクトルである。

【図6】 2-クロロエチルビニルエーテルのプロトン-NMRスペクトルである。

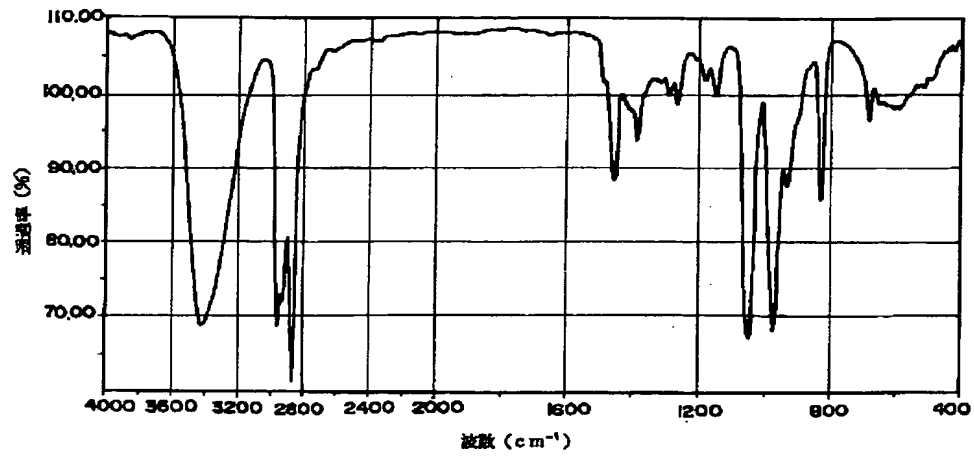
【図1】



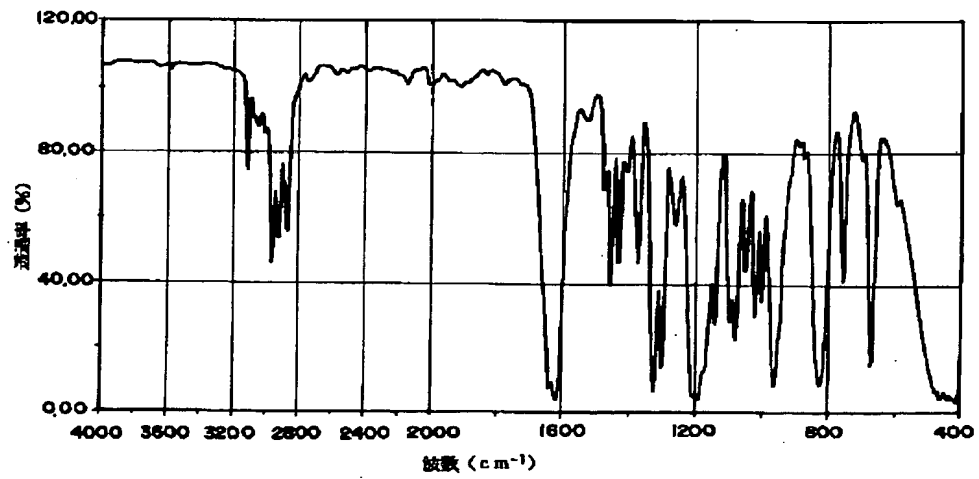
【図2】



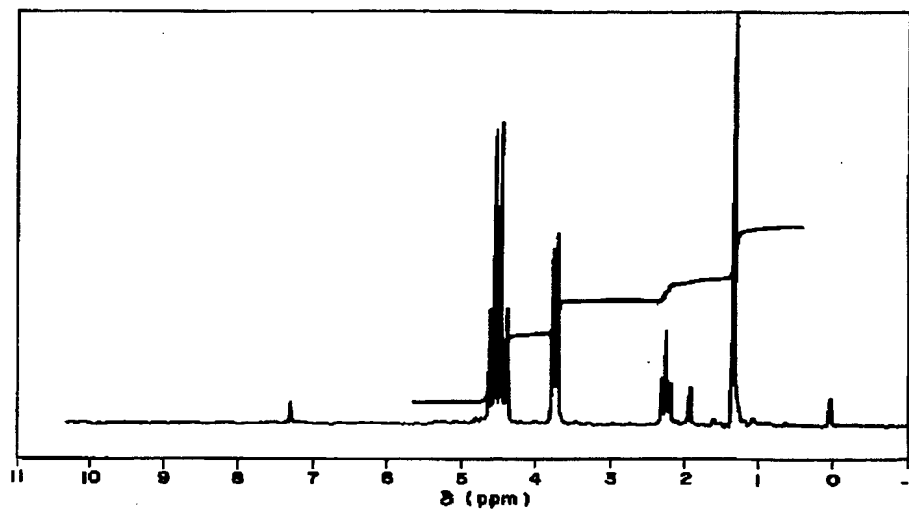
【図3】



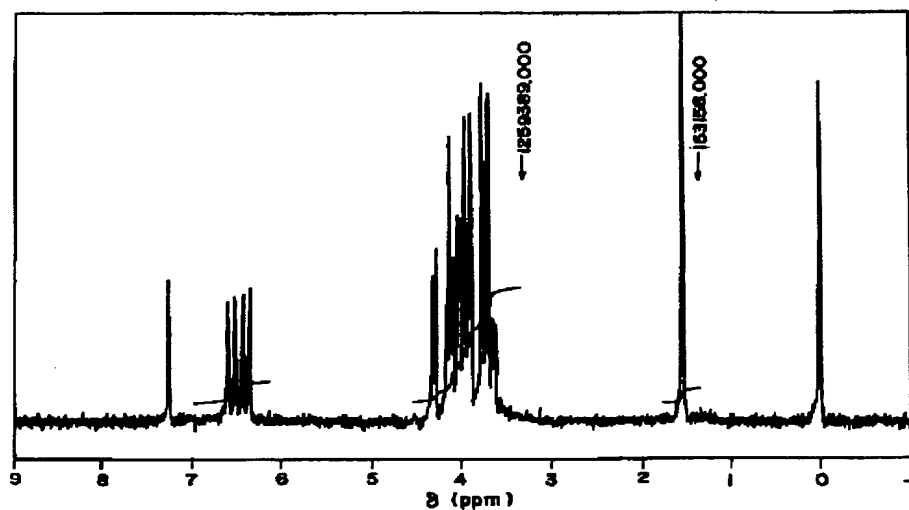
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

C 0 7 B 61/00

テームコード(参考)

3 0 0

(72)発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

Fターム(参考)

4C048 TT02 UU03 UU05 XX02 XX05

4C063 AA01 BB01 CC75 CC92 DD72

EE05 EE10

4H039 CA61 CD10 CD20